

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/00, 1/83, 1/94, 3/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/57235 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02565 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 1998 (30.04.98) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZAIKA, Dagmar [DE/DE]; Metzkausener Strasse 14, D-40822 Mettmann (DE). GIESEN, Brigitte [DE/DE]; Torfbruchstrasse 83 a, D-40625 Düsseldorf (DE). LASKE, Christian [AT/AT]; Elisabethstrasse 16, A-2380 Perchtoldsdorf (AT). ANDREE, Hans [DE/DE]; Am Fuchshang 16, D-42799 Leichlingen (DE). HEINZEL, Michael [DE/DE]; Nordstrasse 47, D-40822 Mettmann (DE). STELTER, Norbert [DE/DE]; Marie-Curie-Strasse 8, D-40789 Monheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, PL, RO, RU, SI, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: DISHWASHING DETERGENT WITH AN ANTIBACTERIAL EFFECT (54) Bezeichnung: GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT ANTIBAKTERIELLER WIRKUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a hand dishwashing detergent which can be perfumed in any way, cleans especially well, does not irritate the skin, is temperature and storage stable, and is not harmful to the environment. The detergent has a specific antibacterial effectiveness when used in concentration on wet working surfaces and kitchen appliances by using wet dishcloths, sponges and brushes. The inventive detergent is provided in the form of a mixture which contains anionic surfactants, one or more alkylbenzene sulfonates, benzoic acid, and/or one or more of the salts thereof. Benzoic acid or the salts thereof are suited for use as antibacterial active components in hand dishwashing detergents which contain alkylbenzene sulfonates.</p> (57) Zusammenfassung <p>Ein beliebig parfümierbares, sehr gut reinigendes, hautverträgliches, temperatur- und lagerstabiles und ökologisch verträgliches Handgeschirrspülmittel mit spezifischer antibakterieller Wirksamkeit bei konzentrierter Anwendung auf feuchten Arbeitsflächen, Küchengeräten unter Nutzung feuchter Spültücher, Schwämme und Bürsten, wird in Form einer anionensidhaltigen Mischung bereitgestellt, die ein oder mehrere Alkylbenzolsulfonate sowie Benzoesäure und/oder eines oder mehrere ihrer Salze enthält. Benzoesäure bzw. ihre Salze eignen sich zur Verwendung als antibakterielle Wirkkomponente in Alkylbenzolsulfonat-haltigen Handgeschirrspülmitteln.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Geschirrspülmittel mit antibakterieller Wirkung"

Die Erfindung betrifft Alkylbenzolsulfonat-haltige Geschirrspülmittel, die bei konzentrierter Anwendung eine antibakterielle Wirkung zeigen, d.h. bei unverdünnter Anwendung eine Hemmung des bakteriellen Wachstums bewirken und darüber hinaus eine Reihe von
5 Bakterien in erheblichem Umfange abtöten.

Eine der meist unterschätzten Gesundheitsgefahren sind die hygienischen Verhältnisse in der Küche. Krankheitserregende Bakterien können sich – insbesondere nach Verarbeitung von Eiern, rohem Fleisch und rohem Fisch – auf Arbeitsflächen und Küchengeräten, wie z.B. Schneidbrettern vermehren und damit eine ernste Gefahr darstellen.

10 Versucht man mit herkömmlichen Geschirrspülmitteln eine bakteriostatische Wirkung zu erreichen, so stellt man bei der Überprüfung der antibakteriellen Wirksamkeit schnell fest, daß eine Reihe von Handgeschirrspülmittel schon bei konzentrierter Anwendung keine ausreichende Wachstumshemmung oder gar Keimabtötung bewirken.

Die Anwendung von konzentriertem Produkt auf feuchten Arbeitsflächen oder Küchenge-
15 räten unter Zuhilfenahme von feuchten Spülschwämmen, Tüchern oder Bürsten führt zudem zwangsläufig zu einer Verdünnung des Handgeschirrspülmittels und damit zu einer weiter reduzierten antibakteriellen Wirkung.

Eine Überprüfung der antibakteriellen Wirkung von Handgeschirrspülmittelformulierungen nach dem in der Desinfektionsmittelprüfung anerkannten quantitativen Suspensionstest
20 der DGHM (Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie), bei dem die Zahl überlebender Keime nach Ablauf einer definierten, praxisrelevanten Einwirkzeit in Abhängigkeit von der Einsatzkonzentration bestimmt wird, hat nun gezeigt, daß schon bei Ein-

...

satz einer 50 %igen Spülmittelverdünnung eine Reihe von Konservierungsmittel-haltigen Rezepturen keine ausreichende bakteriostatische Wirkung aufweisen.

Aufgabe der Erfindung war es nun, ein Handgeschirrspülmittel zu formulieren, daß auch bei 50 %iger Verdünnung noch eine deutliche Hemmung des Bakterienwachstums und
5 zudem in hohem Maße eine Keimabtötung bewirkt.

Daneben muß ein modernes Handgeschirrspülmittel auch ein besonderes Eigenschaftsspektrum aufweisen, welches sehr gute Reinigungung, Hautverträglichkeit, Temperatur- und Lagerstabilität und ökologische Verträglichkeit umfaßt.

Antibakterielle Spülmittel sind im Stand der Technik bekannt. Als bakteriostatische Kom-
10 ponente werden u.a. Triclosan (2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether), natürliche bzw. natur-identische Extrakte, wie z.B. Extrakte aus der Orangenschale, Pineöl, Geraniol, Nerol usw. verwendet.

Ein Einsatz ökologisch und ökonomisch vertretbarer Triclosan-Mengen führt zwar zu einer ausreichenden antibakteriellen Wirkung bei 100 %iger Anwendungskonzentration, bei
15 Prüfung der antibakteriellen Eigenschaften bei einer Einsatzkonzentration von 50 % ist aber keine ausreichende Hemmwirkung auf das Bakterienwachstum mehr gegeben.

Arbeitet man relativ hohe Mengen natürlicher oder naturidentischer Extrakte ein, so ergeben sich – neben Problemen bei der homogenen Einarbeitung der Wirkstoffe – auch Parfümierungsprobleme, da die geruchsintensiven Extrakte nicht oder nur mühsam in die vom
20 Entwickler gewünschte Duftrichtung überparfümiert werden können.

Bei niedrigen Einsatzmengen reicht die bakteriostatische Wirkung nicht aus, um auch eine ausreichende Hemmung des Bakterienwachstums bei Anwendung des Handgeschirrspülmittels unter Nutzung feuchter Spültücher, Schwämme oder Bürsten zu garantieren.

Andere Wirkstoffe, wie z.B. Chloramin-T (Toluolsulfonsäurechloramid-Natriumsalz), Germall 115 (Imidazolidinyl-Harnstoff), Natriumformiat, 2-Phenoxyethanol, 1-Phenoxy-2-
25 propanol, 2-Phenoxy-1-propanol zeigten insbesondere bei 50 %iger Einsatzkonzentration keine ausreichende antibakterielle Wirkung.

Keine der im Stand der Technik vorgeschlagenen Zusammensetzungen eignet sich demnach als beliebig parfümierbares, sehr gut reinigendes, hautverträgliches, temperatur- und
30 lagerstabiles und ökologisch verträgliches Handgeschirrspülmittel mit spezifischer anti-

...

bakterieller Wirksamkeit bei konzentrierter Anwendung auf feuchten Arbeitsflächen, Küchengeräten unter Nutzung feuchter Spültücher, Schwämme und Bürsten.

Problemlos parfümierbare, sehr gut reinigende, hautverträgliche, temperatur- und lagerstabile und ökologisch verträgliche Produkte mit guter antibakterieller Wirksamkeit bei konzentrierter Anwendung erhält man, wenn man ein tensidhaltiges Gemisch mit Alkylbenzolsulfonat und ggf. weiteren Tensiden, insbesondere Fettalkoholethersulfat, aber auch Alkylpolyglykosid sowie Betain, zusammen mit Benzoesäure bzw. deren Salzen bereitstellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Handgeschirrspülmittel mit guter antibakterieller Wirksamkeit enthaltend anionische Tenside, wobei das Mittel ein oder mehrere Alkylbenzolsulfonate und als antibakterielle Wirkkomponente Benzoesäure und/oder eines oder mehrere ihrer Salze enthält.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Benzoesäure und/oder einem oder mehreren ihrer Salze als antibakterielle Komponente in Alkylbenzolsulfonat-haltigen Handgeschirrspülmitteln.

Benzoesäuresalze im Sinne der vorliegenden Erfindung sind besonders die Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumsalze sowie deren Mischungen, die allein oder zusammen mit Benzoesäure in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können. Für die antibakterielle Wirkung ist es ohne Belang, ob nun Benzoesäuresalze oder Benzoesäure, ggf. zusammen mit den entsprechenden Hydroxiden, d.h. Natrium-, Kalium-, Magnesium- bzw. Calciumhydroxid, eingesetzt werden.

Zur Sicherstellung einer ausreichenden Hemmung des Bakterienwachstums sowie zu einer möglichst hohen Keimabtötungsrate ist ein Gehalt an Benzoesäure und/oder ihren Salzen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 6 % Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 bis 4 % Gew.-% anzustreben.

Es wurde außerdem gefunden, daß – im Sinne der Erfindung – eine Benzoesäure- und/oder Benzoesäuresalz-haltige Spülmittelformulierung bei einem pH-Wert im Fertigprodukt zwischen 4 und 6, bevorzugt zwischen 4,5 und 5,5, insbesondere zwischen 4,9 und 5,3, die stärkste antibakterielle Wirksamkeit gepaart mit der günstigsten Lagerstabilität aufweist. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Citronensäure oder Natriumhydroxid, eingestellt werden.

...

Alkylbenzolsulfonate im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind Alkylbenzolsulfonate mit geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₈₋₂₂-Alkylresten, bevorzugt C₈₋₁₈-Alkylresten, insbesondere C₉₋₁₄-Alkylresten, äußerst bevorzugt C₁₀₋₁₃-Alkylresten. Sie werden als Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-,
5 Kalium-, Magnesium- und/oder Calciumsalze, wie auch als Ammoniumsalze bzw. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalze aber genauso als Alkylbenzolsulfonsäure zusammen mit dem entsprechenden Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallhydroxid und/oder Ammoniak bzw. Mono-, Di- oder Triethanolamin eingesetzt.

Wichtig ist u.a. die Klarheit der Produkte, ein Absetzen von Phasen oder Inhaltsstoffen
10 sowie ein trübes Aussehen ist in der Regel – insbesondere auch aus Sicht des Anwenders – nicht erwünscht.

Aufgrund der ausgeprägten Elektrolytempfindlichkeit von Alkylbenzolsulfonat-haltigen, insbesondere Alkylbenzolsulfonatnatrium-salz-haltigen, Mitteln kann die Einarbeitung der für eine ausreichende antibakterielle Wirkung erforderlichen Menge an Benzoesäure bzw.
15 Benzoesäuresalzen zur deren Austrübung bzw. Separierung führen.

Die Einarbeitung von Benzoesäure bzw. Benzoesäuresalzen gelingt jedoch problemlos, wenn man die Alkylbenzolsulfonate teilweise oder vollständig in Form ihrer Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalze, insbesondere Triethanolammoniumsalze, einsetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel dementsprechend
20 Mono-, Di- oder Trialkanolammonium-alkylbenzolsulfonat, insbesondere Triethanolammonium-alkylbenzolsulfonat, in Mengen von, bezogen auf die Gesamtgewichtsmenge an Alkylbenzolsulfonaten, von 10 bis 100 %, vorzugsweise von 30 bis 100 %, insbesondere von 50 bis 100 %.

In einer gleichfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel als
25 Alkylbenzolsulfonate ausschließlich Mono-, Di- und/oder Trialkanolammonium-alkylbenzolsulfonat, insbesondere Triethanolammonium-alkylbenzolsulfonat.

Die Einarbeitung von Benzoesäure bzw. Benzoaten gelingt ebenfalls, wenn die Mittel eine Kombination von Alkylbenzolsulfonaten mit einem oder mehreren Fettalkoholethersulfaten enthalten. In einer dementsprechend bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate in einem Gewichts-
30 mengenverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise von 5 : 1 bis 1 : 2, insbesondere von 2 : 1

bis 1 : 1,5. Auch hierbei sind in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung als Alkylbenzolsulfonate ausschließlich Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumalkylbenzolsulfonate im Mittel enthalten.

Weitere anionische Tenside gemäß der vorliegenden Erfindung können außer den Alkylbenzolsulfonaten und den bereits genannten Fettalkoholethersulfaten aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate, und Lingninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Fettalkoholethersulfate. Ebenfalls bevorzugt sind Fettalkoholsulfate sowie Kombinationen von Fettalkoholethersulfaten und Fettalkoholsulfaten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlichen Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfindungsgemäße Lehre auf sie zu beschränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

Fettalkoholethersulfate sind Produkte von Sulfatierreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole. In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole (0,5 bis 4 mol EO, bevorzugt 1 bis 2,5 mol EO).

Bevorzugt werden die anionischen Tenside in Mengen von 0,2 bis 40 Gew.-% eingesetzt, insbesondere von 3 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%.

Als Tensidmischungen eignen sich besonders jene aus anionischen in Kombination mit einem oder mehreren nichtionischen Tensiden oder Betaintensiden, wobei die Betaintenside in diesem Zusammenhang mit der Klasse der Amphotenside gleichzusetzen ist. Auch der gemeinsame zusätzliche Einsatz von nichtionischen Tensiden und Betaintensiden im Gemisch kann für viele Anwendungen vorteilhaft sein. Insgesamt verwendet man die Tenside in Mengen von 0,2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 35 Gew.-% und äußerst bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%.

Nichtionische Tenside im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycolether, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, endgruppenverschlossene Polyglycolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Blockpolymere und Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglycolether. Eine wichtige Klasse nichtionischer Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glucotenside, wie Alkylpolyglykosid und Fettsäureglucamide. Besonders bevorzugt sind die Alkylpolyglucoside.

Alkylpolyglykoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole mit verzweigten oder unverzweigten C₈- bis C₁₈-Alkylketten ist und der Oligomerisierungsgrad (DP) der Zucker zwischen 1 und 10, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1,1 bis 3, äußerst bevorzugt 1,1 bis 1,7, beträgt.

Vorzugsweise enthalten die Mittel nichtionische Tenside in Mengen von 0,1 bis 14,9 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% und äußerst bevorzugt von 1 bis 6 Gew.-%.

Zu den Betaintensiden, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine und die Aminopropionate ge-

nauso wie die Sulfobetaine und Biotenside. Ein bevorzugter Inhaltsstoff ist hierbei Alkylamidobetain.

Vorzugsweise werden diese Betaintenside in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 7 Gew.-%, äußerst bevorzugt von 0,2 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

- 5 Vorteile hinsichtlich der Klarheit der Produkte erhält man auch – insbesondere bei hoch tensidhaltigen Mischungen –, wenn man der Formulierung eine oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze, allein oder in Mischung, vorzugsweise eine Zusammensetzung aus Natriumsalzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, beimengt, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen *Sokalan® DSC Na* erhältlich ist. Als besonders günstig hat sich
10 hierbei der Einsatz von 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 5 Gew.-% erwiesen.

- Eine weitere günstige Komponente der erfindungsgemäßen Mittel sind Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, vorzugsweise niedermolekulare Alkanole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül, insbesondere Ethanol und Isopropanol. Sie tragen zur Einarbeitung
15 von Parfüm und Farbstoff bei, verhindern die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und verbessern die Kältestabilität der klaren Formulierungen. Als besonders günstig hat sich hierbei ein Lösungsmittelgehalt von bis zu 8 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 6 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, gezeigt.

- Ebenfalls vorteilhaft wirkt sich diesbezüglich in den erfindungsgemäßen Mitteln die optionale
20 Anwesenheit von Lösungsvermittlern, beispielsweise Alkanolaminen, Polyolen wie Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin und anderen ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Alkylbenzolsulfonaten mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Cumol-, Toluol- und Xylolsulfonat, in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, aus.

- 25 Neben den bisher erwähnten Inhaltsstoffen können noch weitere, in Handgeschirrspülmitteln übliche, Inhaltstoffe, wie z.B. UV-Stabilisatoren, Entschäumer (wie z.B. Siliconöle, Paraffinöle oder Mineralöle), Strukturierungsmittel, Parfumstoffe, Farbstoffe Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel o.ä., bevorzugt in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, enthalten sein.

- 30 Die erfindungsgemäßen Handgeschirrspülmittel lassen sich durch Zusammenrühren der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge und Stehenlassen des Gemisches bis zur

...

Blasenfreiheit herstellen. Die Ansatzreihenfolge ist für die Herstellung des Mittels nicht entscheidend.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E5** wurden wie zuvor beschrieben hergestellt und ihr pH-Wert, ihre Viskosität, ihr Kältetrübungs- bzw. Klarpunkt und teilweise auch ihre antibakterielle Wirkung sowie ihr Spülvermögen bestimmt.

Die Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E5** in Gew.-% sowie die bestimmten Eigenschaften sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Zusätzlich enthielten die erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E5** Spuren von Farbstoff. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E5** wurde mit Citronensäure eingestellt.

Die Viskosität wurde bei 20 °C mit einem Viskosimeter des Typs *Brookfield LV DV II+* bestimmt (Spindel 25; Scherrate 30 min⁻¹).

Der Kältetrübungspunkt wurde durch Abkühlung einer Probe im Kryostaten mit einer Abkühlrate von 0,2 °C·min⁻¹ bestimmt, wobei als Kältetrübungspunkt die Temperatur angegeben ist, bei der zuerst eine leichte Trübung erkannt wurde. Nachdem die Probe völlig ausgetrübt war, wurde mit einer Aufheizrate von 0,2 °C·min⁻¹ erwärmt. Als Klarpunkt wird die Temperatur angegeben, bei der die Probe erstmals völlig klar vorlag.

Das Spülvermögen der erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E3** und **E5** wurde in einer halb-automatischen Tellertest-Apparatur unter Einsatz von zwei verschiedenen Anschmutzungen bestimmt (Rindertalganschmutzung bzw. Olivenöl/Schweineschmalzanschmutzung). Dabei wurden bei einer konstanten Temperatur von 40 bzw. 45 °C in 5 l Wasser mit 16 ° deutscher Härte unter konstanten Bedingungen im Vergleich zu einem hochwertigen klassischen Handgeschirrspülmittel als Laborstandard mit dem Testschmutz angeschmutzte Teller gespült, bis der – vor Versuchsbeginn gebildete – Schaum zerstört war und die Teller nicht mehr sauber wurden. Die Konzentration des Mittels betrug hierbei 4 ml pro 5 l Wasser. Die Anzahl der gespülten Teller ist in Relation zum Laborstandard mit einem Spülvermögen von 100 % gesetzt (angegeben ist der Mittelwert über beide Anschmutzungen).

Tabelle 1

	E1	E2	E3	E4	E5
C ₁₀₋₁₃ -ABS-Na-Salz	9,4	9,1	8,5	-	8,5
C ₁₀₋₁₃ -ABS-TEA-Salz	-	-	-	9	9,5
C _{12/14} -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	9,5	9	10,5	9	3,5
C _{12/16} -Alkylpolyglucosid, DP = 1,4	-	4	-	4	-
Cocoamidopropylbetain	0,3	-	0,3	-	-
Benzoessäure, techn.	3	3	-	-	3
Na-Benzoeat	-	-	3,5	3,5	-
Ethanol	0,9	-	-	-	-
Cumolsulfonat-Na-Salz	-	1,5	0,2	0,9	-
Parfüm	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2
Wasser <i>ad</i>	100	100	100	100	100
pH-Wert	5,1	5,1	5,0	5,0	5,1
Viskosität bei 20 °C [mPa·s]	935	955	1175	1100	525
Kältetrübungs-/Klarpunkt [°C]	-3/+3	-2/+5	-3/+2	+2/+5	-3/+4
Aussehen	klar	Klar	klar	Klar	Klar
Spülvermögen [%]	97	102	93	-	102
DGHM-Suspensionstest ⁽¹⁾	> 5,08	> 5,08	_ ^[3]	_ ^[3]	_ ^[3]
EN 1040 ⁽²⁾ (best. = bestanden)	_ ^[3]	_ ^[3]	best.	best.	_ ^[3]

⁽¹⁾ Prüfmethode: quantitativer Suspensionstest in Anlehnung an die DGHM-Prüfmethodik (angegeben ist die logarithmische Reduktionsrate)

Prüfkeim: *Salmonelle enteritidis* (Praxisisolat)

Prüfkonzentration: 50 %ig in Wasser von 17 ° deutscher Härte

Prüftemperatur: Raumtemperatur

Einwirkzeit: 15 Minuten

⁽²⁾ Prüfmethode: quantitativer Suspensionstest in Anlehnung an die europäische Norm EN 1040

Prüfkeime: *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*,
Escherischia coli und *Salmonelle enteritidis* (Praxisisolat)

Prüfkonzentration: 80 %ig in destilliertem Wasser

Prüftemperatur: Raumtemperatur

Einwirkzeit: 15 Minuten

⁽³⁾ nicht getestet

Patentansprüche

1. Antibakterielles Handgeschirrspülmittel enthaltend anionische Tenside, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder mehrere Alkylbenzolsulfonate und als antibakterielle Wirkkomponente Benzoessäure und/oder eines oder mehrere ihrer Salze enthält.
- 5 2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Mono-, Di- oder Tri-alkanolammonium-alkylbenzolsulfonat, insbesondere Triethanolammonium-alkylbenzolsulfonat, bevorzugt in Mengen von, bezogen auf die Gesamtgewichtsmenge an Alkylbenzolsulfonaten, von 10 bis 100 %, vorzugsweise von 30 bis 100 %, insbesondere von 50 bis 100 %, enthält.
- 10 3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Alkylbenzolsulfonate ausschließlich Mono-, Di- oder Trialkanolammonium-alkylbenzolsulfonat, insbesondere Triethanolammonium-alkylbenzolsulfonat enthält.
4. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder mehrere Fettalkoholethersulfate enthält.
- 15 5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate in einem Gewichtsmengenverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise von 5 : 1 bis 1 : 2, insbesondere von 2 : 1 bis 1 : 1,5, enthält.
6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen pH-Wert zwischen 4,0 und 6,0, bevorzugt zwischen 4,5 und 5,5, besonders be-
20 vorzugt zwischen 4,9 und 5,3 aufweist.
7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es anionische Tenside in Kombination mit einem oder mehreren nichtionischen Tensiden oder Betaintensiden enthält.
8. Mittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es nichtionische Tenside und
25 Betaintenside enthält.
9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als eine nichtionische Tensidkomponente ein oder mehrere Alkylpolyglykoside, bevorzugt Alkylpolyglucoside, enthält.

10. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Benzoesäure und/oder eines oder mehrere ihrer Salze in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, enthält.
11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumbenzoat oder deren Mischungen allein oder zusammen mit Benzoesäure enthält.
12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 35 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% Tensidmischung enthält.
13. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es
- (a) 0,2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 35 Gew.-%, anionische Tenside, insbesondere neben den Alkylbenzolsulfonaten Fettalkoholethersulfate,
 - (b) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, nichtionische Tenside, insbesondere Alkylpolyglucoside, und
 - (c) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, Betaintenside, insbesondere Alkylamidobetaine, enthält.
14. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein Lösungsmittel, vorzugsweise ein oder mehrere niedermolekulare Alkohole, insbesondere Ethanol, in Mengen von bis zu 8 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 6 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, enthält.
15. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder mehrere Lösungsvermittler aus der Gruppe der Alkanolamine, Polyole, insbesondere Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Cumol-, Toluol- und Xylolsulfonate, in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, enthält.
16. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als weiteren Inhaltsstoff eine oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze,

allein oder in Mischung, in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt in Mengen zwischen 1 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 2,5 und 5 Gew.-%, enthält.

17. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** weiter in Handgeschirrspülmitteln übliche Inhaltsstoffe, wie UV-Stabilisatoren, Entschäumer, Lösungsvermittler, Strukturierungsmittel, Parfumstoffe, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren oder Konservierungsmittel, enthält.
18. Verwendung von Benzoesäure und/oder einem oder mehreren ihrer Salze als antibakterielle Komponente in Alkylbenzolsulfonat-haltigen Handgeschirrspülmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/00 C11D1/83 C11D1/94 C11D3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 936 317 A (LEHMANN HANS-JURGEN ET AL) 3 February 1976 see column 5, line 9 - line 13; examples 5,6 ---	1-18
Y	US 5 510 052 A (MCCANDLISH ELIZABETH) 23 April 1996 see column 5, line 48; claims 1,2 ---	1-18
A	EP 0 288 689 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2 November 1988 see table 1 ---	1-18
A	DE 44 17 809 A (BECKER KLAUS) 23 November 1995 see page 3, line 25 - line 37 --- -/--	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 1998

Date of mailing of the international search report

30/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ainscow, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02565

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 92 21239 A (ECOLAB INC) 10 December 1992 (10.12.1992) See page 12, lines 3-9 ; page 17, lines 7-15 ; example 4A - c</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02565

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3936317 A	03-02-1976	DE 2309679 A AT 332504 B BE 800253 A CH 581184 A DE 2226988 A FR 2186530 A FR 2278760 A GB 1437094 A GB 1437095 A NL 7306270 A,C JP 49057005 A NL 8102232 A ZA 7303709 A	05-09-1974 11-10-1976 30-11-1973 29-10-1974 20-12-1973 11-01-1974 13-02-1976 26-05-1976 26-05-1976 04-12-1973 03-06-1974 01-09-1981 24-04-1974
US 5510052 A	23-04-1996	NONE	
EP 0288689 A	02-11-1988	US 4867898 A AT 121771 T AU 623850 B AU 1334988 A CA 1329103 A DE 3853646 D DE 3853646 T ES 2070830 T ZA 8802041 A	19-09-1989 15-05-1995 28-05-1992 22-09-1988 03-05-1994 01-06-1995 08-02-1996 16-06-1995 19-09-1988
DE 4417809 A	23-11-1995	NONE	
WO 9221239 A	10-12-1992	AU 665548 B AU 2001192 A EP 0588912 A JP 2664095 B JP 6508612 T MX 9102851 A NZ 240355 A US 5419908 A US 5336500 A	11-01-1996 08-01-1993 30-03-1994 15-10-1997 29-09-1994 01-01-1993 27-09-1994 30-05-1995 09-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02565

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D3/00 C11D1/83 C11D1/94 C11D3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 936 317 A (LEHMANN HANS-JURGEN ET AL) 3. Februar 1976 siehe Spalte 5, Zeile 9 - Zeile 13; Beispiele 5,6 ---	1-18
Y	US 5 510 052 A (MCCANDLISH ELIZABETH) 23. April 1996 siehe Spalte 5, Zeile 48; Ansprüche 1,2 ---	1-18
A	EP 0 288 689 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2. November 1988 siehe Tabelle 1 ---	1-18
A	DE 44 17 809 A (BECKER KLAUS) 23. November 1995 siehe Seite 3, Zeile 25 - Zeile 37 ---	1-18
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Dezember 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ainscow, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02565

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 92 21239 A (ECOLAB INC) 10. Dezember 1992 siehe Seite 12, Zeilen 3-9; Seite 17, Zeilen 7-15; Beispiele 4A-C -----</p>	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02565

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3936317	A	03-02-1976	DE	2309679 A	05-09-1974
			AT	332504 B	11-10-1976
			BE	800253 A	30-11-1973
			CH	581184 A	29-10-1974
			DE	2226988 A	20-12-1973
			FR	2186530 A	11-01-1974
			FR	2278760 A	13-02-1976
			GB	1437094 A	26-05-1976
			GB	1437095 A	26-05-1976
			NL	7306270 A, C	04-12-1973
			JP	49057005 A	03-06-1974
			NL	8102232 A	01-09-1981
			ZA	7303709 A	24-04-1974

US 5510052	A	23-04-1996	KEINE		

EP 0288689	A	02-11-1988	US	4867898 A	19-09-1989
			AT	121771 T	15-05-1995
			AU	623850 B	28-05-1992
			AU	1334988 A	22-09-1988
			CA	1329103 A	03-05-1994
			DE	3853646 D	01-06-1995
			DE	3853646 T	08-02-1996
			ES	2070830 T	16-06-1995
			ZA	8802041 A	19-09-1988

DE 4417809	A	23-11-1995	KEINE		

WO 9221239	A	10-12-1992	AU	665548 B	11-01-1996
			AU	2001192 A	08-01-1993
			EP	0588912 A	30-03-1994
			JP	2664095 B	15-10-1997
			JP	6508612 T	29-09-1994
			MX	9102851 A	01-01-1993
			NZ	240355 A	27-09-1994
			US	5419908 A	30-05-1995
			US	5336500 A	09-08-1994
